

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-194085  
 (43)Date of publication of application : 03.08.1993

(51)Int.Cl.

C30B 23/08  
 C01G 1/00  
 C01G 3/00  
 C30B 25/02  
 C30B 29/22  
 H01B 13/00  
 H01L 39/24  
 // H01B 12/06

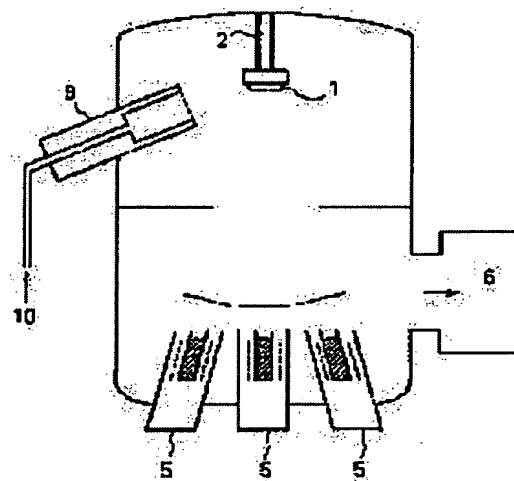
(21)Application number : 04-011096  
 (22)Date of filing : 24.01.1992

(71)Applicant : FUJITSU LTD  
 (72)Inventor : MATSUURA KATSUYOSHI  
 ISHIMARU YOSHIYASU

**(54) METHOD FOR FORMING THIN HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTING FILM****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To produce a superconducting film having high critical concentration by using a gaseous mixture of ozone, nitrogen oxide, oxygen, etc., as a source for generating active oxygen free radical in the formation of a thin high-temperature superconducting film by a molecular beam epitaxial process.

**CONSTITUTION:** A thin SmBaCuO superconducting film is formed on a surface of an MgO single crystal substrate 1 by molecular beam epitaxy by the following procedure. A vessel is evacuated with an evacuation system 6, metal sources 5 such as Sm, Ba, Cu, etc., used as evaporation sources are heated and evaporated and the metals are supplied to the substrate 1 in the form of molecular beams. At the same time, an O<sub>2</sub> free radical generation source 9 excited by plasma is used as a source for generating active oxygen radical as an oxidizing agent and the substrate 1 is supplied with an oxygen free radical beam consisting of ozone, N oxides (e.g. N<sub>2</sub>O and NO<sub>2</sub>), active oxygen free radical or their mixture 10 to form a thin SmBaCuO-based superconducting in film having high critical concentration on the surface of the substrate. A superconducting film having further increased critical concentration can be produced by adding a specific amount of water to the oxidizing gas used as the oxygen free radical generation source.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-194085

(43)公開日 平成5年(1993)8月3日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 23/08	Z A A M	9040-4G		
C 0 1 G 1/00		S 7305-4G		
3/00	Z A A	7305-4G		
C 3 0 B 25/02	Z A A Z	9040-4G		
29/22	5 0 1 E	7821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-11096

(22)出願日 平成4年(1992)1月24日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72)発明者 松浦 克好

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72)発明者 石丸 喜康

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外2名)

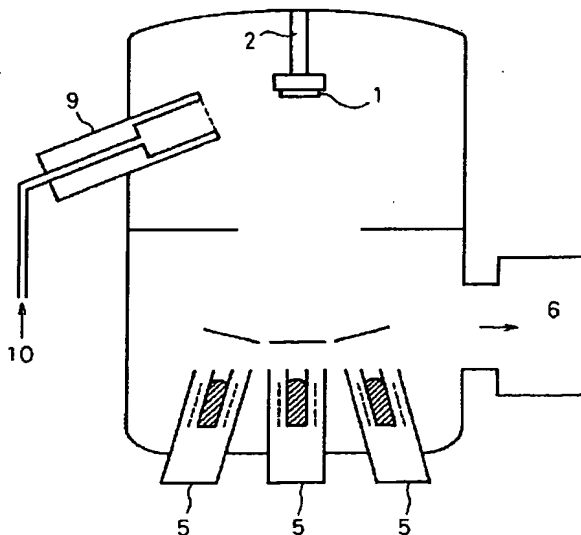
(54)【発明の名称】 高温超伝導薄膜の形成方法

(57)【要約】

【目的】 MBE法を用いた多成分系酸化物の高温超伝導薄膜の形成方法において酸化反応を促進させることを目的とする。

【構成】 活性な酸素ラジカル発生源として、オゾン、窒素酸化物、酸素およびオゾンの混合ガス、又は酸素および窒素酸化物の混合ガスを用いるように構成する。この方法により高い臨界温度を有する超伝導薄膜の作成が可能となる。

酸素ラジカルビーム源を組み込んだMBE装置



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 MBE法を用いて多成分系酸化物の高温超伝導薄膜を形成する方法であって、活性な酸素ラジカル発生源として、オゾン、窒素酸化物、酸素およびオゾンの混合ガス、又は酸素および窒素酸化物の混合ガスを用いることを特徴とする、前記高温超伝導薄膜の形成方法。

【請求項2】 酸素ガス又は請求項1記載のガスを、水の入ったバブラーを通して導入し、水分濃度を高めることを特徴とする、高温超伝導薄膜の形成方法。

【請求項3】 請求項2記載の水分濃度を高めたガスを活性な酸素ラジカル発生源に導入することを特徴とする、高温超伝導薄膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高温超伝導薄膜の形成方法に関し、更に詳しくは分子線エビタキシー(MBE)法を用いた高温超伝導薄膜の形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】多成分系酸化物である高温超伝導薄膜(例えば、Y系と呼ばれる $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ )の形成方法には、大きく真空蒸着法、スパッタ法、およびCVD法の3種がある。これらの3種の中で組成制御性に最も優れているのは真空蒸着法である。真空蒸着法の中でも、反応性蒸着法、分子線エビタキシー(MBE)法、レーザアブレーション法と分けられるが、形成される超伝導薄膜の膜質、装置の簡易性及び成膜の制御性等を考慮すると、MBE法が高温超伝導薄膜の形成に最も適した方法である。

【0003】このMBE法を図2を参照して説明する。図2において11は基板、12はマニピュレータ、13は導入された酸素、14は電子ビーム加熱による蒸発源、15は抵抗加熱による蒸発源、16は真空排気系、17は反射高速電子線回折(RHEED)を行うための電子銃、18はそれに伴うスクリーンである。

【0004】半導体薄膜(例えば、ガリウムヒ素)形成においても今日盛んに使われているMBE法とは、図2に示すように、金属元素を $10^{-6}$ Torr程度の高真空中で別々に蒸発させて分子線を発生させ、マニピュレータ2上で加熱された基板11上に成長させる方法である。高温超伝導薄膜のような酸化物薄膜を形成する場合には、 $10^{-1}$ Torr程度の圧力で導入された酸素13によって酸化反応を行わせている。また、金属元素の蒸発源として、蒸気圧の高い金属には抵抗加熱によるもの(クヌーセンセル)15を用いるが、Y(イットリウム)のような蒸気圧の低い金属には、電子ビーム加熱14法が使用される。MBE法では各々分子線強度を測定し、蒸発速度にフィードバックすることが簡単に出来るので、超伝導膜組成の制御が容易である。

【0005】真空排気16により、蒸着源内の金属元素

の酸化を防ぐために、高真空中で酸化物超伝導体の成長を行うので、電子銃17を用いた反射高速電子線回折(RHEED)観察が、結晶を成長させながら、その場(in situ)で行うことが出来る。RHEEDは、試料表面にはほぼ平行に電子線を入射させ、スクリーン18に回折像を得るものである。この方法により結晶の成長状態が観察でき、RHEEDのその場観察を利用すれば、高品質な薄膜が形成できる条件を容易に求められる。

【0006】以上のようにMBE法は高品質薄膜の形成が可能な方法として注目されていた。しかし、上述のようにMBE法では金属の供給源が酸化されるおそれもあり、装置を高真空中で作動させていた。このため酸素分圧を高くすることが困難であった。そこで従来高温超伝導薄膜の形成は、主にスパッタ法、およびCVD法で行われていた。このスパッタ法およびCVD法では酸素分圧を高くすることが可能である。

【0007】しかし、MBE法では超伝導膜の酸化が余り進んでいないという欠点があるが、MBE法の多くの利点より、この方法を用いた超伝導膜形成が強く求められてきた。そこで、純粋オゾン、 $N_2O$ 、 $NO_2$ などの窒素酸化物、活性酸素ラジカルなどの強力な酸化剤を使用することで、実質的な酸素分圧を上げることが可能となり、As-Grown(酸素アニール無し)で超伝導特性を示す薄膜も実現され、研究が活発に行われるようになった。しかし、得られた超伝導薄膜の臨界温度はスパッタ法などに比して十分に高くなく、より強力な酸化剤が求められている。すなわち、酸化物高温超伝導膜における酸化反応を促進させる方法が強く求められている。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記要望に応えることを目的としてなされたものであり、MBE法を用いて多成分系酸化物の高温超伝導薄膜を形成する方法であって、活性な酸素ラジカル発生源として、オゾン、窒素酸化物、酸素およびオゾンの混合ガス、又は酸素および窒素酸化物の混合ガスを用いることを特徴とする。

【0009】本発明はこのように酸素ラジカル発生源に前記の種々のガスを用いることで酸化反応を促進させることができる。すなわち、前記のガスを用いることで酸素ラジカルが発生効率を高めることが可能となる。しかもラジカルにならないでチャンパー内に入ったものも元々酸化力が強力なので、酸化反応を促進させることが出来る。

【0010】更に他の発明は、酸素ガス又は前記のガスを、水の入ったバブラーを通して導入し、水分濃度を高めることを特徴とする。このように水分濃度を高めることにより更に酸化反応を高めることが可能となる。つまり、水分濃度を高めることにより、水のOH基による酸化反応が加わり、高い臨界温度を持つ超伝導膜を得ることが可能となる。

【0011】更に別の発明においては、上記の水分濃度を高めたガスを活性な酸素ラジカルの発生源に導入することを特徴とする。このような方法で更に酸化反応を促進させることが可能となる。この場合も、前記と同様に水のOH基による酸化反応が加わることになる。以下、更に本発明を次の実施例により説明するが、本発明がこの実施例に限定されないことはもとよりである。

【0012】

【実施例】図1は酸素ラジカルビーム源を組み込んだMBE装置の概略図である。反射高速電子線回折(RHEED)測定系を省略してあるが、9はプラズマ励起による酸素ラジカル発生源であり、10は酸素ラジカル発生源に導入されるガスである。なお、図中1は基板であり、2はマニピュレータであり、5は抵抗加熱による蒸発源セル(クヌーセンセル)であり、6は真空排気系である。

【0013】この例においては、Y系超伝導体の一種であるSmBaCuO超伝導薄膜を作成するため、蒸着源として金属であるSm, Ba, Cuをクヌーセンセル5を用いて、分子線として基板1に供給した。実験に用いた基板はMgO(100)単結晶基板であり、アセトン超音波洗浄を行ったものを真空装置内で800℃のプレヒートを行ってクリーニングした。基板温度は、プレヒートを行った後に、降温して結晶成長温度680℃に保持した。

【0014】基板1に供給する酸化剤として、酸素ラジカルビーム源9を使用した。酸素ラジカルは、複数の微小孔を持つアパーチャにより隔てられたRF放電室において、数Torrの圧力でプラズマ励起により発生させた。この酸素ラジカルを含んだガスは、アパーチャから基板に向かってビーム状に照射される。超伝導膜の成長時間は60分であり、この間、各金属分子線と酸素ラジカルビームを基板に供給した。成膜後はクヌーセンセルのシャッターを閉じ、基板加熱も停止するが、降温中にも同条件の酸素ラジカルビームのみを照射して酸化を行った。酸素ラジカルビーム照射中の基板近傍の真空度は、 $4 \times 10^{-5}$  Torrである。

【0015】酸化剤として有効な酸素ラジカルの基板に供給される総量(flux)は、この場合、RF電力と酸素流量に依存している。酸素ラジカルビーム源に導入する酸化性のガス10として、オゾナイザーを通した酸素ガスを用いた。得られた超伝導薄膜は、酸化反応が促進されており、臨界温度は相当に高くなっていた。これは、オゾナイザーにより酸素ガスの約10%がオゾンに変わり、酸素ラジカルの発生効率が上昇し、さらに、オゾンがそのまま基板に到達しても、熱分解により酸素ラジカルを生成できるようになったためである。

【0016】なお、比較のため前記装置を用い従来方法を行った。導入するガス10として酸素ガスのみを用い、他の条件は全て前記と同じである。酸化源に酸素ガスを用いて得られたSmBaCuO超伝導薄膜の臨界温度50Kであった。これは酸素ラジカルの発生効率が数%に過ぎず、これでは還元的雰囲気であるとも言える高真空下においては酸化が全く不十分であることを示している。

【0017】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、MBE法によっても、酸素ラジカル発生源に導入するガスを工夫することにより、高い臨界温度を持つ超伝導体薄膜を作成することが可能となる。従って、高品質で高性能な超伝導薄膜が得られるので、デバイスへの応用が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法の一実施例における酸素ラジカルビーム源を組み込んだMBE装置の概略図である。

【図2】従来技術におけるRHEED測定系を組み込んだMBE装置の概略図である。

【符号の説明】

1…基板

2…マニピュレータ

5…蒸発源セル

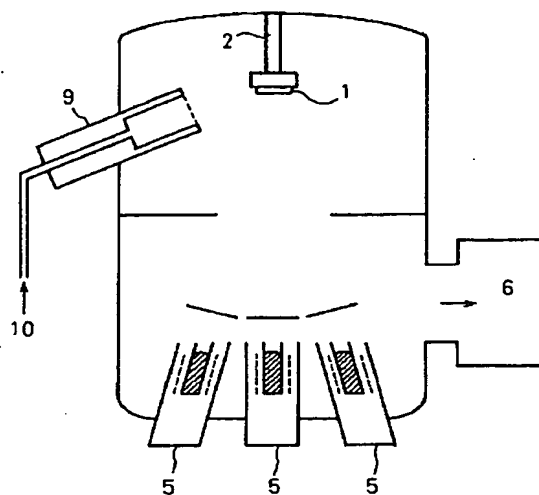
6…真空排気系

9…プラズマ励起による酸素ラジカル発生源

10…酸素ラジカル発生源に導入されるガス

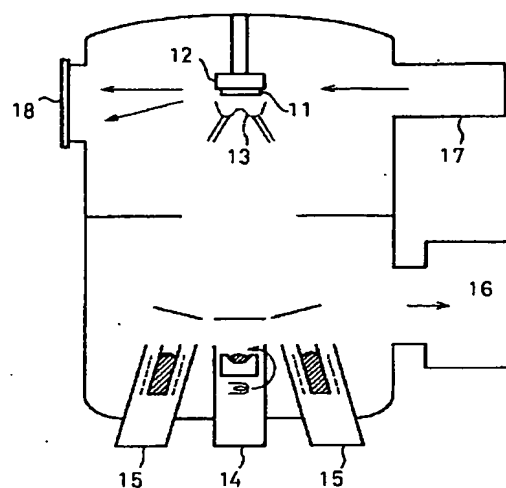
【図1】

酸素ラジカルビーム源を組み込んだMBE装置



【図2】

従来のMBE装置



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H01B 13/00

H01L 39/24

// H01B 12/06

識別記号

565 D

ZAA B

ZAA

弁内整理番号

8936-5G

8728-4M

8936-5G

F I

技術表示箇所